

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 034 693  
A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **81100172.6**

(51)

Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 01 B 33/28**

(22)

Anmeldetag: **13.01.81**

(30)

Priorität: **26.02.80 DE 3007087**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.09.81 Patentblatt 81'35**

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(71)

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 19(DE)**

(71)

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
-Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)**

(72)

Erfinder: **Strack, Hans, Dr.  
Siedlungsstrasse 26  
D-8755 Alzenau(DE)**

(54)

Verfahren zur Herstellung von Zeolith A.

(57)

Kristallines Zeolithpulver des Typs A wird als Phosphat-substitut in Waschmitteln eingesetzt. Für diesen Verwendungszweck ist es vorteilhaft, wenn das kristalline Zeolithpulver des Typs A einen definierten mittleren Teilchendurchmesser 4,3 bis 8,5  $\mu\text{m}$  sowie eine definierte enge Teilchengrößenverteilung aufweist.

Durch eine bestimmte Reihenfolge bei der Zugabe der Reaktanten bei der Fällung des Zeolithen A werden diese Erfordernisse des Produktes erfüllt. Dabei wird in eine Vorlage aus Wasser Natriumaluminatlauge und Wasserglaslösung gleichzeitig und anschließend nach einer längeren Rührphase weitere Natriumaluminatlauge und weitere Wasserglaslösung hinzugegeben.

Der maximale Gritgehalt des erhaltenen Zeolithpulvers des Typs A beträgt 0,2 %.

**EP 0 034 693 A1**

80 121 MS

01

05 Degussa Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt am Main 1

und

Henkel KGaA  
10 4000 Düsseldorf 1

#### Verfahren zur Herstellung von Zeolith A

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinem Zeolithpulver des Typs A.

20 Zeolith A ist ein kristallines Alkalialuminiumsilikat und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel  $1,0 \pm 0,2 M_2/n O : Al_2O_3 : 1,85 \pm 0,5 SiO_2 \cdot y H_2O$ , wobei M ein Metallkation, n seine Wertigkeit und y ein Wert bis zu 6 bedeuten.

25

Zeolith A gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung als Phosphat-Substitut in Waschmitteln. Für diesen Anwendungszweck ist es wünschenswert, daß das kristalline Zeolithpulver des Typs A eine möglichst einheitliche Teilchengröße, d.h. eine möglichst enge Teilchen-  
30 größenverteilungskurve aufweist.

30

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Zeolithpulvers des Typs A mit einem mittleren Teilchengrößendurchmesser von 4,3 bis  
35 8,5  $\mu m$ , welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 2 -

in eine Vorlage aus 8 bis 10 Volumenteilen Wasser 2 bis  
05 8 Volumenteile Natriumaluminatlauge mit einer Konzen-  
tration von 50 bis 200, vorzugsweise 90 bis 150 g/l  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 30 bis 150, vorzugsweise 60 bis 100 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$   
und 0,6 bis 3,5 Volumenteile Wasserglaslösung mit einer  
Konzentration von 90 bis 120, vorzugsweise 100 bis 110 g/l  
10  $\text{Na}_2\text{O}$  und 330 bis 380, vorzugsweise 340 bis 370 g/l  $\text{SiO}_2$   
gleichzeitig unter Rühren in einem Zeitraum von 5 bis 15  
Minuten bei einer Temperatur von 30°C bis 70°C hineingibt,  
anschließend weitere 15 bis 35 Minuten rührt, anschließend  
unter Rühren weitere 8 bis 26 Volumenteile derselben Na-  
15 triumaluminatlauge während eines Zeitraumes von 3 bis 150  
Minuten bei einer Temperatur von 30 bis 70°C hinzugibt,  
dann während eines Zeitraumes von 3 bis 60 Minuten bei  
einer Temperatur von 30 bis 70°C 1,1 bis 2,6 Volumenteile  
derselben Wasserglaslösung unter Rühren hinzugibt, die  
20 gesamte Reaktionsmischung bei einer Temperatur von 75 bis  
110°C 20 bis 180 Minuten nachrührt, abkühlt, das kristal-  
line Reaktionsprodukt abfiltriert und trocknet.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist den Vorteil auf,  
25 daß sich innerhalb des angegebenen Bereiches des mittleren  
Teilchendurchmessers von 4,3 bis 8,5  $\mu\text{m}$  jeder mittlere  
Teilchendurchmesser einstellen läßt, wobei das erhaltene  
kristalline Zeolithpulver des Typs A einen Gritgehalt  
(Teilchen größer 45  $\mu\text{m}$  nach Mocker) von maximal 0,2 %  
30 und ein Calciumbindevermögen von mindestens 140 mg  $\text{CaO/g}$   
Zeolith aufweist.

01

80 121 MS

- 3 -

Beispiel 1

05

In einem Reaktionsgefäß werden 10 l Wasser vorgelegt. In diese Vorlage werden gleichzeitig unter Rühren bei einer Temperatur von 38°C 2 l Natriumaluminatlauge mit einer Konzentration von 138 g/l Na<sub>2</sub>O und 83 g/l Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 l Wasserglaslösung mit einer Konzentration von 100 g/l Na<sub>2</sub>O und 349 g/l SiO<sub>2</sub> während einer Zeit von 10 Minuten eingegeben. Anschließend wird noch weitere 30 Minuten gerührt.

15

Danach werden bei einer Temperatur von 38°C und unter Rühren weitere 18 l Natriumaluminatlauge derselben Konzentration während einer Zeit von 60 Minuten und gleichzeitig weitere 2,5 l Wasserglaslösung derselben Konzentration während eines Zeitraumes von 30 Minuten hinzugegeben.

20

Anschließend wird noch für 60 Minuten bei einer Temperatur von 95°C nachgerührt.

25

Danach wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und das kristalline Produkt abfiltriert und getrocknet.

30

Das erhaltene kristalline Zeolithpulver des Typs A weist einen mittleren Teilchendurchmesser von 6,2 µm auf. D.h., bei der mittels der Coulter Counters gemessenen Teilchenverteilungskurve liegt der Wert für 50 % bei 6,2 µm.

Für den Wert 10 µm wird eine Menge von 4 % und für den Wert 15 µm wird eine Menge von 2 % ermittelt.

35

Der Gritgehalt (Teilchen über 45 µm) beträgt nach Mocker 0,014 %. Das Calciumbindevermögen beträgt 154 mg CaO/g Zeolith.

01

80 121 MS

05

Degussa Aktiengesellschaft  
6000 Frankfurt am Main 1

und

10

Henkel KGaA  
4000 Düsseldorf 1

15

Verfahren zur Herstellung von Zeolith A

Patentanspruch

20

Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Zeolith-  
pulvers des Typs A mit einem mittleren Teilchendurch-  
messer von 4,3 bis 8,5  $\mu\text{m}$ , dadurch gekennzeichnet, daß  
man in eine Vorlage aus 8 bis 10 Volumen-Teilen Wasser  
25 2 bis 8 Volumenteile Natriumaluminatlauge mit einer  
Konzentration von 50 bis 200 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 30 bis  
150 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$  und 0,6 bis 3,5 Volumenteile Wasserglas-  
lösung mit einer Konzentration von 90 bis 120 g/l  $\text{Na}_2\text{O}$   
und 330 bis 380 g/l  $\text{SiO}_2$  gleichzeitig unter Rühren in  
30 einem Zeitraum von 5 bis 15 Minuten bei einer Temperatur  
von 30 bis 70°C hinzugibt, anschließend weitere 15 bis  
35 Minuten rührt, anschließend unter Rühren weitere 8 bis  
26 Volumenteile derselben Natriumaluminatlauge während  
eines Zeitraumes von 3 bis 150 Minuten bei einer Tempera-  
35 tur von 30 bis 70°C hinzugibt, gleichzeitig oder an-  
schließend während eines Zeitraumes von 3 bis 60 Minuten

01.

- 2. -

80 121 MS

bei einer Temperatur von 30 bis 70°C 1,1 bis 2,6  
05 Volumenteile derselben Wasserglaslösung unter Rühren  
hinzugibt, die gesamte Reaktionsmischung bei einer  
Temperatur von 75 bis 110°C 20 bis 180 Minuten nach-  
rührt, abkühlt, das kristalline Reaktionsprodukt ab-  
filtriert und trocknet.

10

15

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0034693

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 0172.6

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
			C 01 B 33/28
A	<u>DE - A1 - 2 734 296</u> (HENKEL et al.) --		
A	<u>DE - A1 - 2 704 310</u> (HENKEL et al.) --		
A	<u>DE - A1 - 2 651 485</u> (DEGUSSA et al.) --		
A	SPRECHSAAL, Band 112, Nr. 12, 1979 F. WOLF et al "Zur Synthese und Anwendung zeolithischer Molekularsiebe, Teil I: Synthese" Seiten 917 bis 922 --		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
A	MANUFACTURING CHEMIST & AEROSOL NEWS, Band 49, Nr. 10, 1978 M. ETTLINGER et al. "Synthetic Zeolites as New Builders for Detergents" Seiten 51 bis 66 ----		C 01 B 33/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	06-05-1981	KESTEN	